

## 明 細 書

- 5 高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法

## 技術分野

- 本発明は、ハフニウム中に含まれるジルコニウムの含有量を低減させた高純度  
10 ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関する。

## 背景技術

- 従来、ハフニウムの製造に関する多数の文献があるが、ハフニウムはジルコ  
15 ニウムと原子構造及び化学的な性質が大きく類似しているため、下記に例示するように、ジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかった。

- ハフニウム及びジルコニウムは耐熱性、耐食性に優れており、酸素や窒素な  
どとの親和力が大きいという特性を持っている。そして、これらの酸化物ある  
20 いは窒化物は、さらに高温での安定性に優れているため、原子力用セラミックスあるいは鉄鋼や鋳物の製造分野での耐火材として利用されている。さらに、最近では電子又は光材料として利用されるようになってきた。

- 金属ハフニウム又は金属ジルコニウムの製造法は、いずれも同一の製造方法として提案されている。その例を挙げると、フッ素含有ジルコニウム又はハフニウム化合物を不活性ガス、還元ガス又は真空中、400°C以上の温度で金属アル  
25 ミニウム又はマグネシウムと反応させる方法（例えば、特開昭60-17027号公報参照）、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウム又は塩化チタンを還元してそれぞれの金属を製造するという、シール金属に特徴のある製造方法（例えば、特開昭61-279641号公報参照）、

マグネシウムで四塩化ジルコニウム又は四塩化ハフニウムをマグネシウム還元する際の反応容器の構造とその製造手法に特徴のあるハフニウム又はジルコニウムの製造法（例えば、特開昭62-103328号公報参照）、クロロ、プロモ、ヨードのジルコニウム、ハフニウム、タンタル、バナジウム及びニオブ化合物蒸気をつばに導入して製造する方法（例えば、特表平3-501630号公報参照）、ジルコニウム又はハフニウム塩化物又は酸塩化物水溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて精製する方法（例えば、特開平10-204554号公報参照）、溶媒抽出によるジルコニウムの回収方法（例えば、特開昭60-255621号公報参照）がある。

上記の文献に示すように、ジルコニウム及びハフニウムの精製方法又は抽出方法が多数あるが、これらはいずれもジルコニウムが含有されていても、またジルコニウムにハフニウムが含有されていても、特に問題視されることはなかったのである。

しかし、最近ハフニウムシリサイドを利用した電子部品への成膜が要求されるようになってきた。このような場合に、ジルコニウムと云えども不純物であり、必要とされるハフニウム原料の特性が不安定になるおそれがある。したがって、ジルコニウムを低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜が要求されるようになった。

しかし、上記のようにハフニウムとジルコニウムを分離する発想がなかったもので、効率的かつ安定した製造技術がないのが現状である。

#### 発明の開示

本発明は、ハフニウム中に含まれるジルコニウムの含有量を低減させた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜並びに高純度ハフニウムの製造方法に関し、効率的かつ安定した製造技術及びそれによって得られた高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜を提供することを課題とする。

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行なった結果、溶媒抽出によりジルコニウムを分離し、かつ電子ビーム溶解して高純度のハフニウムを製造できるとの知見を得た。

本発明は、この知見に基づき、

1. ジルコニウム含有量が1～1000wtppmで、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き4N～6Nであることを特徴とする高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜
- 10 2. 酸素500wtppm以下、窒素及び炭素がそれぞれ100wtppm以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ10wtppm以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nの純度を有する上記1記載の高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜
3. ハフニウムの塩化物を水溶液にし、これを溶媒抽出によりジルコニウムを除去した後、中和処理により酸化ハフニウムを得、さらにこれを塩素化して塩化ハフニウムとし、これを還元してハフニウムスポンジを得ることを特徴とする高純度ハフニウムの製造方法
- 15 4. 還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量が0.1wt%以下、窒素含有量が0.1wt%以下であることを特徴とする上記3記載の高純度ハフニウムの製造方法
- 20 5. 還元雰囲気がアルゴン雰囲気であり、かつ1気圧以上の加圧下で還元することを特徴とする上記3又は4記載の高純度ハフニウムの製造方法
6. ハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、ハフニウムインゴットを得ることを特徴とする上記3～5のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法
- 25 7. 塩化ハフニウムをハフニウムよりも塩化力が強い金属で還元することを特徴とする上記3～6のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法
8. ジルコニウム含有量が1～1000wtppmで、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nであることを特徴とする上記3～7のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法

9. 酸素100wtppm以下、窒素及び炭素がそれぞれ30wtppm以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ5wtppm以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nの純度を有する上記8記載の高純度ハフニウムの製造方法を提供する。

#### 発明の効果

- 10 本発明はハフニウムの塩化物水溶液を溶媒抽出によりジルコニウムを除去し、還元工程によりハフニウムスポンジを得た後、さらにこのハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解することにより、ジルコニウムを効率良く除去し、高純度のハフニウムを安定して製造できるという優れた効果を有する。

- さらに、このようにして得られた高純度のハフニウムインゴットから、スパッタリングターゲットを製造し、このターゲットを用いてスパッタリングすることにより、高純度のハフニウムの薄膜を得ることができる効果を有する。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 20 本発明は、四塩化ハフニウム( $\text{HfCl}_4$ )を出発原料とする。四塩化ハフニウムは市販の材料を使用することができる。この市販の四塩化ハフニウムはジルコニウムを5wt%程度含有している。

このハフニウム原料はジルコニウムを除き、純度3Nレベルのものであり、ジルコニウム以外の主な不純物として、鉄、クロム、ニッケルをそれぞれ500wtppm、40wtppm、1000wtppm程度含有している。

- 25 まず、この四塩化ハフニウム原料を純水に溶解する。次に、これを多段の有機溶媒抽出を行う。通常1～10段の溶媒抽出を行う。有機溶媒としてはTBPを使用することができる。これによってジルコニウムは1000wtppm以下に、通常1～200wtppmにすることができる。

次に、中和処理して酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) を得る。この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) を得、これをさらにハフニウム及びジルコニウムよりも塩化力の強い、例えばマグネシウム金属等を使用して還元しハフニウムスポンジとする。還元性金属としては、マグネシウム以外にカルシウム、ナトリウム等が使用できる。

還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を 0.1 wt % 以下及び窒素含有量を 0.1 wt % 以下とすることが望ましい。また、還元雰囲気をアルゴン雰囲気とする場合には 1 気圧以上の加圧下として、還元することが望ましい。

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去し、さらに純度を上げることができる。

以上の工程によって、ジルコニウム 1 ~ 1000 wt ppm であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、純度 4N (99.99 wt %) 以上の高純度ハフニウムインゴット、さらにはジルコニウム 1 ~ 1000 wt ppm であり、酸素 100 wt ppm 以下、窒素及び炭素がそれぞれ 30 wt ppm 以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 5 wt ppm 以下であり、炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N ~ 6N の純度を有する高純度ハフニウム材料、高純度ハフニウム材料からなるターゲット、及び同ターゲットを用いてスパッタリングすることにより高純度ハフニウム材料を基板上に成膜することができる。

ターゲットの製造は、鍛造・圧延・切削・仕上げ加工（研磨）等の、通常の加工により製造することができる。特に、その製造工程に制限はなく、任意に選択することができる。

本方法による製造では、上記の通りハフニウム中のジルコニウム含有量を最高で 1 wt ppm まで、そして総合の純度を 6N まで達成できる。

#### 実施例

次に、実施例について説明する。なお、この実施例は理解を容易にするためのものであり、本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内における、他の実施例及び変形は、本発明に含まれるものである。

## (実施例 1)

本発明は、純度 3 N であり、ジルコニウムを 5 0 0 0 w t p p m 程度含有する市販の四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) 1 0 0 g を原料とし、これを 1 L の純水に溶解させ、硝酸溶液とした。この原料中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 5 0 0 w t p p m、4 0 w t p p m、1 0 0 0 w t p p m 含有されていた。

次に、このハフニウム原料を T B P の有機溶媒を使用し、4 段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) を得た。

さらに、この酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) を得、マグネシウム還元によりハフニウムスポンジとした。還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を 0. 0 1 w t % 及び窒素含有量を 0. 0 1 w t % とした。また、雰囲気をアルゴン雰囲気とし、1. 2 気圧の加圧下で還元した。

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、ジルコニウム 8 0 w t p p m、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 1 w t p p m、0. 2 w t p p m、2 w t p p m、酸素、窒素、炭素がそれぞれ 2 0 w t p p m、1 0 w t p p m、2 0 w t p p m となり、純度 4 N 5 (9 9. 9 9 9 w t %) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

## 25 (実施例 2)

本発明は、純度 2 N 5 であり、ジルコニウムを 3 5 0 0 w t p p m 含有する市販の四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) 1 0 0 g を原料とし、これを 1 L の純水に溶解した。この原料中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ 5 0 0 w t p p m、1 0 0 w t p p m、3 0 0 w t p p m が含有されていた。

次に、このハフニウム原料をTBPの有機溶媒を使用し、6段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) を得た。さらに、この  
5 酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) を得、カルシウム還元によりハフニウムスポンジとした。

還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を0.1wt%及び窒素含有量を0.05wt%とした。また、雰囲気をアルゴン雰囲気とし、2気圧の加圧下で還元した。

10 得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等を除去した。以上の工程によって、ジルコニウム600wtppm、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ10wtppm、2wtppm、5wtppm、酸素、窒素、炭素がそれぞれ100wtppm、30wtppm、30wtppmとなり、純度4N (99.99wt%) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得る  
15 ことができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持することができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

### (実施例3)

20 本発明は、純度3N5であり、ジルコニウムを1200wtppm含有する市販の四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) 100gを原料とし、これを1Lの純水に溶解した。この原料中の主な不純物としては、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ500wtppm、100wtppm、300wtppmが含有されていた。

次に、このハフニウム原料をTBPの有機溶媒を使用し、20段の有機溶媒抽出を行い、これを中和処理して酸化ハフニウム ( $\text{HfO}_2$ ) を得た。さらに、この  
25 酸化ハフニウムを塩素化して高純度四塩化ハフニウム ( $\text{HfCl}_4$ ) を得、ナトリウム還元によりハフニウムスポンジとした。

還元処理を効率的に行うために、還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量を0.001wt%及び窒素含有量を0.0001wt%とした。また、  
30 雰囲気をアルゴン雰囲気とし、1.5気圧の加圧下で還元した。

得られたハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、揮発性元素、ガス成分等除去した。以上の工程によって、ジルコニウム 5 w t p p m、鉄、クロム、  
5 ニッケルがそれぞれ 0. 2 w t p p m、0. 0 1 w t p p m、0. 1 w t p p m、酸素、窒素、炭素がそれぞれ 1 0 w t p p m、< 1 0 w t p p m、< 1 0 w t p p m となり、純度 6 N ( 9 9. 9 9 9 9 w t %) レベルの高純度ハフニウムインゴットを得ることができた。

このインゴットから得たスパッタリングターゲットは、同様に高純度を維持す  
10 ることができ、これをスパッタすることにより均一な特性の高純度ハフニウムの薄膜を基板上に形成することができた。

#### 産業上の利用可能性

本発明はハフニウムの塩化物水溶液を溶媒抽出によりジルコニウムを除去し、  
15 還元工程によりハフニウムスポンジを得た後、さらにこのハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解することにより、ジルコニウムを効率良く除去し、極めて純度の高いハフニウムを安定して製造できるので、耐熱性、耐食性材料として、あるいは電子材料又は光材料として利用できる。



## 請 求 の 範 囲

- 5    1. ジルコニウム含有量が1～1000wtppmで、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き4N～6Nであることを特徴とする高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜。
2. 酸素500wtppm以下、窒素及び炭素がそれぞれ100wtppm以下、鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ10wtppm以下であり、炭素、酸素、窒素  
10 等のガス成分を除き、4N～6Nの純度を有する請求の範囲第1項記載の高純度ハフニウム材料、同材料からなるターゲット及び薄膜。
3. ハフニウムの塩化物を水溶液にし、これを溶媒抽出によりジルコニウムを除去した後、中和処理により酸化ハフニウムを得、さらにこれを塩素化して塩化ハフニウムとし、これを還元してハフニウムスポンジを得ることを特徴とする高純  
15 度ハフニウムの製造方法。
4. 還元前の塩化ハフニウム中及び雰囲気中の水分の含有量が0.1wt%以下、窒素含有量が0.1wt%以下であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の高純度ハフニウムの製造方法。
5. 還元雰囲気がアルゴン雰囲気であり、かつ1気圧以上の加圧下で還元することを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項記載の高純度ハフニウムの製造方法。  
20
6. ハフニウムスポンジをさらに電子ビーム溶解し、ハフニウムインゴットを得ることを特徴とする請求の範囲第3項～第5項のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法。
7. 塩化ハフニウムをハフニウムよりも塩化力が強い金属で還元することを特徴  
25 とする請求項3～6のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法。
8. ジルコニウム含有量が1～1000wtppmで、かつ純度が炭素、酸素、窒素等のガス成分を除き、4N～6Nであることを特徴とする請求の範囲第3項～第7項のいずれかに記載の高純度ハフニウムの製造方法。

9. 酸素100wtppm以下、窒素及び炭素がそれぞれ30wtppm以下、  
鉄、クロム、ニッケルがそれぞれ5wtppm以下であり、炭素、酸素、窒素等  
5 のガス成分を除き、4N～6Nの純度を有する請求の範囲第8項記載の高純度ハ  
フニウムの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005389

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C22B3/00, 34/14, C23C14/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22B3/00, 34/14, C23C14/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/0062261 A1 (Yuichiro SHINDO), 03 April, 2003 (03.04.03), & JP 2002-105552 A	1-9
Y	US 5112493 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CO.), 12 May, 1992 (12.05.92), & JP 5-33072 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 June, 2004 (21.06.04)

Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22B 3/00, 34/14, C23C 14/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C22B 3/00, 34/14, C23C 14/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2003/0062261 A1 (Yuichiro SHINDO) 2003.04.03 & JP 2002-105552 A	1-9
Y	US 5112493 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CO.) 1992.05.12 & JP 5-33072 A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 正 紀

4 K

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3475